

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 68/06

C07C 69/96



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99813547. X

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1227210C

[22] 申请日 1999. 6. 21 [21] 申请号 99813547. X

[30] 优先权

[32] 1998. 9. 25 [33] US [31] 09/160,661

[86] 国际申请 PCT/US1999/013882 1999. 6. 21

[87] 国际公布 WO2000/018720 英 2000. 4. 6

[85] 进入国家阶段日期 2001. 5. 21

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M · H · 沃耶瓦尔 B · W · S · 陀

M · F · 多赫尔蒂 M · F · 马洛尼

审查员 陈俊霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

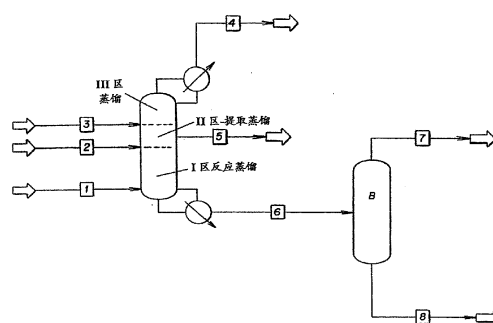
代理人 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 碳酸酯的连续生产的方法

[57] 摘要

使二烷基碳酸酯与芳香醇反应生成二芳基碳酸酯和烷基醇来制备二芳基碳酸酯，它是通过将三个反应物流在酯交换催化剂存在下引进萃取/反应蒸馏塔来实现的。这三个反应物流是包含二烷基碳酸酯的第一反应物流，包含芳香醇的第二反应物流，和包含夹带剂的第三反应物流。此夹带剂选自不与二烷基碳酸酯或烷基醇形成共沸混合物并且在高于二烷基碳酸酯和烷基醇的温度沸腾的那些化合物。第一反应物流在第二反应物流下面被引进塔内，而第二反应物流在第三反应物流下面被引进塔内。包含二芳基碳酸酯的产物流从塔底部被回收。



1.制备二芳基碳酸酯的方法，它通过使二烷基碳酸酯与芳香醇反应来生成二芳基碳酸酯和烷基醇，包括以下步骤：

- 5 (a) 在酯交换催化剂存在下，将三个反应物流引入萃取/反应蒸馏塔，

其中三个反应物流是

包含二烷基碳酸酯的第一反应物流，

包含芳香醇的第二反应物流，和

- 10 包含夹带剂的第三反应物流，

所述夹带剂选自不与二烷基碳酸酯或烷基醇形成恒沸混合物并且在高于二烷基碳酸酯和烷基醇的温度沸腾的那些化合物；

其中所述第一反应物流在第二反应物流下面被引入塔内，而所述第二反应物流在第三反应物下面被引入塔内；

- 15 (b) 从萃取/反应蒸馏塔回收包含二芳基碳酸酯的生成物流。

2.权利要求1的方法，其中催化剂作为第二反应物流的一部分被引入塔内。

3.依照权利要求2的方法，其中夹带剂和芳香醇是同一化合物。

4.依照权利要求3的方法，其中夹带剂和芳香醇是苯酚。

- 20 5.依照权利要求1的方法，其中二烷基碳酸酯是碳酸二甲酯。

6.权利要求5的方法，其中催化剂作为第二反应物流的一部分被引入塔内。

7.依照权利要求6的方法，其中夹带剂和芳香醇是同一化合物。

8.依照权利要求7的方法，其中夹带剂和芳香醇是苯酚。

- 25 9.依照权利要求1的方法，进一步包括在第二个塔中通过加工从萃取/反应蒸馏塔回收的产物流的加工步骤。

10.依照权利要求9的方法，其中第二个塔是一个反应蒸馏塔。

11.依照权利要求1的方法，其中萃取/反应蒸馏塔被保持在190

到 260℃ 的温度和 1 到 10 巴的压力。

12. 权利要求 11 的方法，其中催化剂作为第二反应物流的一部分被引入塔内。

13. 依照权利要求 12 的方法，其中夹带剂和芳香醇是同一化合物。

14. 依照权利要求 13 的方法，其中夹带剂和芳香醇是苯酚。

15. 依照权利要求 11 的方法，其中二烷基碳酸酯是碳酸二甲酯。

16. 权利要求 15 的方法，其中催化剂作为第二反应物流的一部分被引入塔内。

17. 依照权利要求 16 的方法，其中夹带剂和芳香醇是同一化合物。

18. 依照权利要求 17 的方法，其中夹带剂和芳香醇是苯酚。

19. 依照权利要求 11 的方法，进一步包括在第二个塔中通过加工从萃取/反应蒸馏塔回收的产物流的加工步骤。

20. 依照权利要求 19 的方法，其中第二个塔是一个反应蒸馏塔。

21. 依照权利要求 11 的方法，其中第一反应物流与第二反应物流的质量比是从 10: 1 到 1: 10。

22. 依照权利要求 21 的方法，其中质量比是从 1: 1 到 1: 5。

23. 依照权利要求 1 的方法，其中第一反应物流与第二反应物流的质量比是从 10: 1 到 1: 10。

24. 依照权利要求 23 的方法，其中质量比是从 1: 1 到 1: 5。

25. 依照权利要求 11 的方法，其中第一反应物流与第三反应物流的质量比将在 1: 20 到 20: 1 间变化。

26. 依照权利要求 25 的方法，其中第一反应物流与第三反应物流的质量比将在 1: 5 到 1: 10 间变化。

27. 依照权利要求 1 的方法，其中第一反应物流与第三反应物流的质量比将在 1: 20 到 20: 1 间变化。

28. 依照权利要求 27 的方法，其中第一反应物流与第三反应物流

的质量比将在 1: 5 到 1: 10 间变化。

29.权利要求 23 的方法，其中催化剂作为第二反应物流的一部分被引入塔内。

5 30.依照权利要求 23 的方法，其中夹带剂和芳香醇是同一化合物。

31.依照权利要求 30 的方法，其中夹带剂和芳香醇是苯酚。

32.依照权利要求 23 的方法，其中二烷基碳酸酯是碳酸二甲酯。

33.权利要求 32 的方法，其中催化剂作为第二反应物流的一部分被引入塔内。

10 34.依照权利要求 33 的方法，其中夹带剂和芳香醇是同一化合物。

35.依照权利要求 34 的方法，其中夹带剂和芳香醇是苯酚。

36.依照权利要求 23 的方法，进一步包括在第二塔中通过加工从萃取/反应蒸馏塔回收的产物流的加工步骤。

15 37.依照权利要求 36 的方法，其中第二个塔是一个反应蒸馏塔。

38.依照权利要求 1 的方法，其中夹带剂和芳香醇是同一化合物。

39.依照权利要求 1 的方法，其中进一步包括回收作为第二产物流的烷基醇的步骤。

碳酸酯的连续生产的方法

5

本发明领域

本申请涉及碳酸酯，特别是芳香族碳酸酯连续生产的方法。

10

芳香族碳酸酯的生产可由芳香醇与碳酰氯反应得以实现。但是，碳酰氯的毒性使得许多人更倾向于使用催化酯交换反应，该反应是在有适当催化剂存在的条件下将二烷基碳酸酯与芳香醇反应生成芳烷基碳酸酯和二芳基碳酸酯。该反应一般较慢，并且还存在于一个不利的平衡点使得产品的实际回收率变得复杂。更进一步地，该反应生成了能与二烷基碳酸酯反应物形成共沸混合物的烷基醇副产物。这就意味着无法通过简单地蒸馏出副产品改变平衡来得到所需的芳香族碳酸酯，因为在此过程中二烷基碳酸酯反应物也同样流失了。而且，回收的共沸混合物必须被分离以使未反应物能循环使用。

15

20

人们将两个基本方法分开或结合在一起考虑，以便使催化酯交换反应生产芳香族碳酸酯过程中的这些问题减到最少。第一个方法是研制改良催化剂，如通过引用结合到本文中的美国专利第 4,182,726 号、第 4,554,110 号、第 4,552,704 号和第 4,609,501 号中所述。这样的催化剂可以提高反应率，但是它们无法解决由于不利的平衡和共沸混合物的形成而造成的对该过程的局限性。

25

第二个方法试图使碳酸酯形成反应中的平衡偏向最终产物。例如，JP 54-48732 公布了在反应混合物中加入共沸混合物形成剂(庚烷)从而促进烷基醇分离的方法。通过引用结合到本文中的美国专利第 4,410,464 号公布了将烷基醇吸收到分子筛中的方法。这两种方法的难点在于存在额外步骤，包括从共沸混合物或分子筛中回收副产物。这些额外步骤导致生产成本和基本投资的升高，当应用于工业规模的生产时在经济上不符合要求。

人们也做了各种努力试图将蒸馏和反应塔结合起来。例如，欧洲专利公开号 0 461 274 公开了一种在一个或多个连续多级蒸馏塔中生产二芳基碳酸酯的方法。将包含全部反应物和催化剂的反应物流供应给初级塔，将产品混合物从塔底部连续取走。补充的二甲基碳酸酯可作为气体从塔底部附近加入。该方法仍然无法避免二烷基碳酸酯反应物由于共沸混合物的形成而随着初级塔的顶部产物一起流失。

这就存在对于以工业规模生产芳香族碳酸酯的经济方法的需求，特别是对于没有共沸混合物副产品生成从而充分利用初始材料生产芳香族碳酸酯产品的方法的需求。本发明的目的就是提供这样一种方法。

本发明概要

本发明提供了一种使二烷基碳酸酯与芳香醇反应生成二芳基碳酸酯和烷基醇来制备二芳基碳酸酯的方法。依照本发明，三个反应物流在酯交换催化剂存在下被引进萃取/反应蒸馏塔。这三个反应物流是包含二烷基碳酸酯的第一反应物流，包含芳香醇的第二反应物流，和包含夹带剂的第三反应物流。此夹带剂选自不与二烷基碳酸酯或烷基醇形成恒沸混合物并且在高于二烷基碳酸酯和烷基醇的温度沸腾的那些化合物。

在本发明的方法中，第一反应物流在第二反应物流下面被引进塔内，而第二反应物流在第三反应物流下面被引进塔内。包含二芳基碳酸酯的产物流从塔底部被回收。

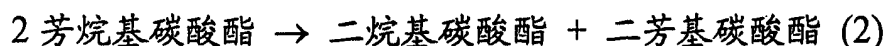
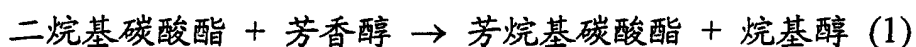
附图简述

图 1 是对适合实施本发明方法的设备的示意性图解。

本发明详述

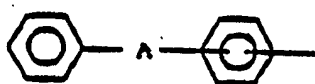
本发明提供了一种通过二烷基碳酸酯与芳香醇反应生成二芳基

碳酸酯和烷基醇，并且没有共沸混合物生成的制备二芳基碳酸酯的方法。该全过程包括如下两步反应：

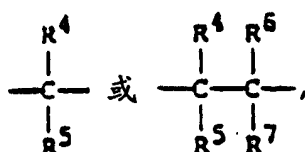


5 虽然在本发明方法中用作初始材料的二烷基碳酸酯理论上可以是任何二烷基碳酸酯，但实践中倾向于使用带小烷基团的二烷基碳酸酯，例如碳酸二甲酯。碳酸二甲酯容易获得而且便宜。更进一步地，得到的烷基醇(甲醇)具有相对于其它烷基醇更低的沸点，因此可以花费最少的能量通过蒸馏从反应混合物的其它组分中被分离出来。

10 在本发明方法中用作初始材料的芳香醇被选来提供所需产品。在本发明中有用的芳香醇的实例包括但不限于 EP 0 461 274 所公布的那些，即分子式 ArOH 所代表的那些，其中 Ar 代表具有 6 到 30 个碳原子的芳族基团。特定 ArOH 化合物的实例包括但不限于苯酚；各种烷基苯酚，比如甲酚、二甲苯酚、三甲苯酚、四甲苯酚、乙基苯酚、丙基苯酚、丁基苯酚、二乙基苯酚、甲基乙基苯酚、甲基丙基苯酚、二丙基苯酚、甲基丁基苯酚、戊基苯酚、己基苯酚、环己基苯酚；各种烷氧基苯酚，比如甲氧基苯酚和乙氧基苯酚；由下述结构式代表的各种取代酚：



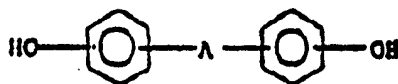
其中 A 代表键、二价基，比如 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 和 $-\text{SO}_2-$ 、亚烷基、由
20 下述结构式代表的取代亚烷基：



其中 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自分别代表氢原子、低级烷基、环烷基、芳基或者芳烷基，它们可以被卤原子或者烷氧基取代，或者为下式代表的亚环烷基：



- 其中 K 是从 3 到 11 的整数, 且氢原子可以被低级烷基、芳基、卤原子或类似物取代, 芳香族基团可以被取代基取代, 比如低级烷基、低级烷氧基、酯基、羟基、硝基、卤素和氰基; 萘酚和各种取代萘酚; 杂芳族羟基化合物, 比如羟基吡啶、羟基香豆素(hydroxycumarine)和羟基喹啉。还可用的是具有两个羟基的芳香族二羟基化合物, 比如对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、二羟基萘、上述物质经烷基取代得到的二羟基萘二羟基化合物; 由下式代表的芳香族二羟基化合物:



其中 A 如上定义, 且芳环可以被取代基, 比如低级烷基、低级烷氧基、酯基、硝基、氰基和卤原子取代。

- 二烷基碳酸酯和芳香醇作为独立反应物流的部分在酯交换催化剂存在下被分别引进萃取/反应蒸馏塔。我们知道很多能促进上述反应的酯交换催化剂。合适的酯交换催化剂的实例包括但不限于 EP 0 461 274 所公布的那些, 即铅化合物, 特别是铅的氧化物如 PbO、PbO₂ 和 Pb₃O₄; 铅的硫化物, 比如 PbS 和 Pb₂S; 铅的氢氧化物, 比如 Pb(OH)₂ 和 Pb₂O₂(OH)₂; 铅酸盐, 比如 Na₂PbO₂、K₂PbO₂、NaHPbO₂ 和 KHPbO₂; 高铅酸盐, 比如 Na₂PbO₃、Na₂H₂PbO₄、K₂PbO₃、K₂(Pb(OH)₆)、K₄PbO₄、Ca₂PbO₄ 和 CaPbO₃; 碳酸铅及其碱式盐, 比如 PbCO₃ 和 2PbCO₃Pb(OH)₂; 有机酸的铅盐(lead salts)及其碳酸盐和碱式盐, 比如 Pb(OCOCH₃)₂、Pb(OCOCH₃)₄ 和 Pb(OCOCH₃)₂·PbO·3H₂O; 有机铅化合物, 比如 Bu₄Pb、Ph₄Pb、Bu₃PbCl、Ph₃PbBr、Ph₃Pb(or Ph₆Pb₂)、Bu₃PbOH 和 Ph₃PbO, 其中 Bu 表示丁基, Ph 代表苯基; 烷氧基铅化合物和芳氧基铅化合物, 比如 Pb(OCH₃)₂、(CH₃O)Pb(OPh)和 Pb(OPh)₂; 铅合金, 比如 Pb-Na、Pb-Ca、Pb-Ba、Pb-Sn 和 Pb-Sb; 铅矿物, 比如方铅矿和闪锌矿; 以及这些铅化合物的水合物; 铜族金属化合物(铜、银和金)尤其是铜族金属的盐或者络合物, 比如 CuCl、CuCl₂、CuBr、

CuBr_2 、 CuI 、 CuI_2 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、铜油酸盐、 Bu_2Cu 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 AgNO_3 、 AgBr 、苦味酸银、 $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{ClO}_4$ 、 $\text{Ag}(\text{瞬烯})_3\text{NO}_3$ 、 $(\text{Au}^\circ\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_n$ 和 $(\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl})_4$ ，其中 OAc 代表乙酰基， acac 代表乙酰丙酮螯合配位体；碱金属络合物，比如 $\text{Li}(\text{acac})$ 和 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ，其中 acac 如上定义；锌络合物，比如 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ；镉络合物，比如 $\text{Cd}(\text{acac})_2$ ；铁族金属化合物，比如 $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{CO})_3$ 、 $\text{Co}(\text{均三甲苯})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 、 $\text{CoC}_5\text{F}_5(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{p})-\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ 和二茂铁；锆络合物，比如 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 和 zirconocene；路易斯酸和形成路易斯的酸过渡金属 (Lewis acid-forming transition metal) 化合物，比如 AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 和 SnX_4 ，其中 X 代表卤素、乙酸基、烷氧基或芳氧基；有机锡化合物，比如 $(\text{CH}_3)_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOPh}$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Oph})_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 、 Ph_3SnOH 、 Bu_2SnO 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ 、 Bu_2SnCl_2 和 $\text{BuSnO}(\text{OH})$ ；无机氧化物，比如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硅钛 (silica titania)、氧化锌、氧化锆、氧化镓沸石和稀土氧化物；以及由硅烷化或其它方法对上无机氧化物表面酸性部位进行改性得到的材料。

20 催化剂最好作为一个反应物流的部分被供给。不过，催化剂也可以作为一个独立的(第四)反应物流或者在塔内以固定的形式被供给。

图 1 是对包含萃取/反应蒸馏塔 A 的二芳基碳酸酯制备体系的示意性图解。萃取/反应蒸馏塔不一定要有特殊填料或其它内部构造。通常象任何蒸馏塔一样，内部构造应该用于促进气体和液体在塔内上下运动充分地混合/接触。一些催化剂可以与某些促进气-液-固催化剂接触的特殊设计非常相适应。例如，我们可以发现上面提到的某些催化剂体系当用在如 Koch 工程公司的 J.L.DeGarmo, V.N.Parulekar 和 V.Pinjala 在他们的论文 Consider Reactive Distillation, Chemical

Engineering Progress, 1992 年 3 月, 第 42-51 页中提到的催化填料体系时具有更好的性能。将三个物流输送进萃取/反应蒸馏塔 A。物流 1 包含烷基碳酸酯反应物。物流 2 包含芳香醇反应物, 最好还包含催化剂。物流 3 包含夹带剂。

- 5 夹带剂是不与二烷基碳酸酯或烷基醇形成恒沸混合物并且在高于二烷基碳酸酯和烷基醇的温度沸腾的化合物。依据所用芳香醇的性质, 夹带剂可以与芳香醇是同一物质。例如, 苯酚可以既作为芳香醇又作为夹带剂来有效地生产碳酸二苯酯。利用同一种材料既作芳香醇又作夹带剂具有几个好处。首先, 由于只使用一种材料因而渐少了杂质的混入。其次, 由于不需要分离系统来分离回收夹带剂因而降低了加工成本。
- 10

如果所用芳香醇易于形成共沸混合物或者具有不合适的沸点, 那么其它材料如苯甲醚可被用作夹带剂。苯甲醚及类似材料也可以和芳香醇结合使用来配制夹带剂。

- 15 将物流 1、2 和 3 连续输送进图 1 的萃取/反应蒸馏塔 A。改变物流 1 和 2 的质量比可使所需产品的生产达到最大限度。由于这很大程度上取决于塔的条件, 因此对于特定的反应和塔, 优选质量比适当地以经验为主来决定。但是一般地, 物流 1 和 2 的质量比将在大约 10:1 到 1:10, 最好从大约 1:1 到 1:5 之间变化。改变物流 1 和 3 的质量比可以改变顶部产物(物流 4)的纯度以及改变物流 6 的温度和组成。物流 1 和 3 的质量比可在 1:20 到 20:1, 最好从大约 1:5 到 1:10 之间变化。
- 20

- 塔 A 被维持在适于芳香族碳酸酯生成的压力和温度。虽然这些条件将取决于反应物和所用催化剂的精确组成, 以及塔的结构、几何形状、内部构造的但 190℃到 260℃的温度和 1 到 10 巴的压力通常将是合适的。
- 25

在这些条件下, 塔 A 内可被分为三个明显的区。如图 1 所示在 I 区发生反应蒸馏, 通过反应蒸馏发生反应(1)和(2)以生成芳香族碳酸酯。反应产物作为液体物流 6 从塔底部附近被回收。在 II 区发生防止

共沸混合物生成的萃取蒸馏。在III区发生蒸馏以产生包含烷基醇(通常约 95%(重量))和其它如 CO_2 轻气体的物流 4, 它几乎不含烷基碳酸酯(即少于 1%(重量))。该物流可被冷凝以循环利用, 例如在本发明方法中用作烷基碳酸酯生产的初始材料。

5 可任选包括附加物流 5 以用来从塔中央撤出对反应有负面影响的副产品。

10 在优选实施方案中, 将高纯度碳酸二甲酯作为物流 1 输送进塔底。物流 2 由 50-99%(重量)的苯酚组成, 伴有作为平衡量的催化剂, 与从该过程下段回收的循环物流任选合并, 例如, 包含如苯甲醚、碳酸二甲酯、甲醇、苯甲酸酯和重金属。物流 3 是作为夹带剂的高纯度苯酚。在此方案中, 产品物流 6 将有代表性地包含 5-20%(重量)碳酸二甲酯、5-25%(重量)甲基苯基碳酸酯、2-15%未反应的碳酸二甲酯、50-90%苯酚夹带剂/反应物及平衡量的反应副产品。催化剂也通过塔底附近的任选的一个侧抽芯(side-draw)在物流 6 中被回收。

15 可进一步加工产物流 6 以使该反应继续, 并且在由图 1 单元 B 表示的一个或多个附加塔中提纯产物流。单元 B 适宜是一个反应蒸馏塔, 它可以具有不同的结构、几何形状、内部构造和操作条件。

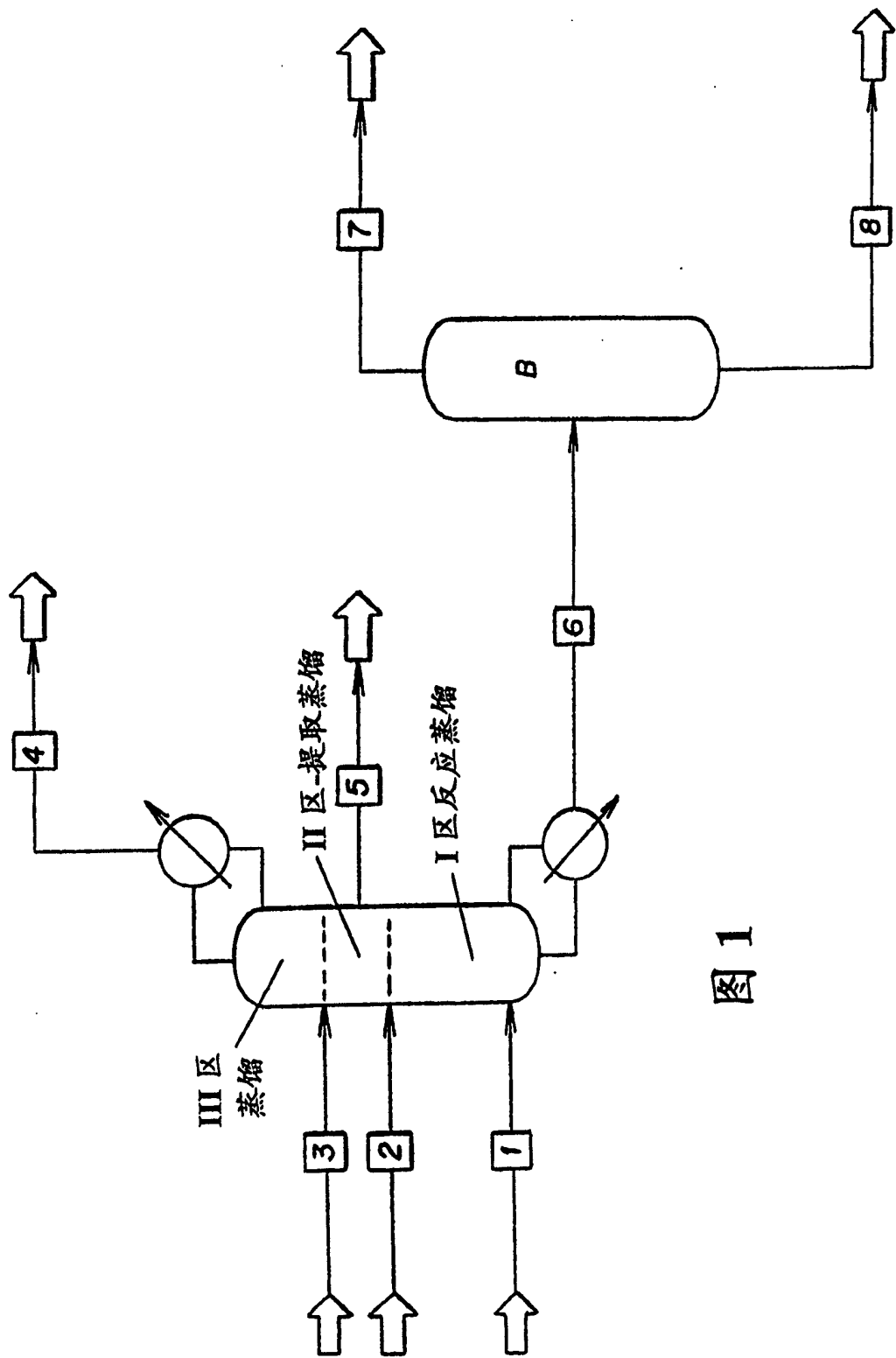


图 1